

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT

PUBLICATION NO. 51-092792

Publication Date: August 14, 1976

Patent Application No. 50-18176

Filing Date: February 12, 1975

Applicant: Sakai Chemical Industries Co. Ltd.,

Title of the Invention

Process for Preparing a Catalyst for Removing  
Nitrogen Oxide

Scope of the Claim for Patent

A process for preparing a catalyst for removing  
nitrogen oxide characterized by comprising the steps of:

immersing activated alumina into an aqueous  
solution of water-soluble inorganic titanium salt or  
zirconium salt;

hydrolyzing the immersed material in the presence  
of an alkaline compound to precipitate hydroxide of  
titanium or zirconium on the inner surface of the activated  
alumina;

immersing the alumina having the hydroxide or  
oxide obtained by sintering the hydroxide into an aqueous  
solution of a salt of base metal selected from IIa, Va,  
VIa, VIIa, VIII, Ib and lanthanoid elements; and

drying and sintering the alumina.

## 公開特許公報



(2000) 特 許 願

昭和50年2月12日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 窒素酸化物除去触媒の製造法
2. 発明者  
住 所 大阪府河内長野市千代田台6-26  
氏 名 小 迫 武 之 (ほか3名)

3. 特許出願人  
住 所 大阪府堺市戎島町5丁1番地  
氏 名 堺化学工業株式会社  
代表者 畑 中 浩 三

4. 添付書類の目録
- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書   | 1 通 |
| (2) 図 面     |     |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |

明 細 書

①特開昭 51-92792

④公開日 昭51.(1976) 8.14

②特願昭 50-18176

②出願日 昭50.(1975) 2. 12

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 6703 4A  
6518 4A 6703 4A  
6518 4A 7204 4A  
6518 4A

⑤日本分類

13(P)G01  
13(P)G02  
13(P)G111  
13(P)G112  
13(P)G113  
13(P)A11

⑤Int.Cl?

B01J 23/84  
B01J 23/16H  
B01J 21/06  
B01J 27/02  
B01D 23/04

の製造法。

1. 発明の名称  
窒素酸化物除去触媒の製造法

2. 特許請求の範囲
- 活性アルミナを、水溶性の無機チタン塩もしくはジルコン塩の水溶液に浸漬し、該浸漬物を該無機塩に対し当量以上のアルカリ化合物の存在下で中和加水分解し、あるいは該無機塩に対し当量以下のアルカリ化合物の存在下に中和および加熱加水分解して活性アルミナの内部表面にチタンもしくはジルコンの水酸化物の沈殿を生成せしめ、これを水洗乾燥して得られる該金属の水酸化物担持アルミナまたはこれを仮焼して得られる酸化物担持アルミナを、周期律表Ⅱa,Ⅴa,Ⅵa,Ⅶa,Ⅷ,Ⅰb及びランタノイド族より選ばれた卑金属元素の熱分解可能な塩の水溶液に浸漬し、乾燥焼成することを特徴とする窒素酸化物除去触媒

3. 発明の詳細な説明

本発明は、煙道ガス、および硝酸プラントタールガスの如き工業排ガスに含有されている窒素酸化物を接触的に還元し、これを無害化するための窒素酸化物除去触媒の製造法に関する。

近年上述のような工業排ガス中の窒素酸化物を無害化するため、アンモニア等の還元ガスを排ガスに加え、窒素、などの無害成分に分解する方法があるが、そのための触媒としては白金などの貴金属触媒が知られている。しかしながら貴金属触媒は高価な上、ボイラー排ガス等をアンモニアを用いた選択還元法による処理を行なう場合 $N_2O$ 等を副生する現象を招き、さらに又排ガス中の $SO_2$ による被毒をうける等の欠点がある。

又窒素酸化物還元用触媒として活性作用がある鉄、コバルト、ニッケル、銅、クロム等の如



しめるチタンもしくはジルコン水酸化物の量は、酸化物に換算して活性アルミナに対し10%重量以下で十分であり、これによつて、触媒活性を大きく向上させる効果がある。

このようにチタンもしくはジルコンの水酸化物の沈着を担体内に生成固着せしめた活性アルミナについて前述のアンモニアによる還元無害化反応に活性のある金属酸化物を担持せしめる。

なおかかる金属酸化物の担持に先立つて、チタン又はジルコンの水酸化物固着アルミナを500~700℃に焼してもよい。

活性アルミナにかかる処理を施した担体に次に担持させる金属成分としては周期律表第Ⅱa族のカルシウム、バリウム、ストロンチウム、及びマグネシウム、Ⅲa族のバナジウム、Ⅵa族のクロム、モリブデン、タングステン、Ⅶa族のマンガン、Ⅷ族の鉄、コバルト、ニッケル、Ⅰb族の銅、ランタノイド族のランタン及びセリウムが良く、これ等の成分を単独

もしくは2種以上配合して用いる。

このような本発明方法により製造した触媒は先願と同様な特性を有している。

以下に実施例により具体的に説明する。

#### 参考例-1 (加熱加水分解法)

四塩化チタンを含有する水溶液に、直径約2~4mmの球状に成型した活性アルミナを常温で30分間浸漬し、この浸漬液をかきまぜながら100℃まで30分を要して昇温し、同程度に約10分間保持する。浸漬物を浸漬液より分離し、これをシリンドラ容器に移し、下方から水を通して担体に付着する水溶性塩類等を洗浄除去したのち、120℃で良く乾燥する。次にこの乾燥物を硝酸鉄と硝酸マンガンの混合水溶液あるいは硝酸バナジウムと硝酸クロムの混合水溶液中に浸漬し、次いで浸漬物を乾燥焙焼させて触媒を調製した。

硝酸鉄と硝酸マンガンの混合液を使用した触媒をA、硝酸バナジウムと硝酸クロムの混合液を使用した触媒をBと名付ける。

又四塩化チタンの代りに硫酸チタンを使用し、同様の操作で担体にチタンを担持させ、更に硝酸鉄と硝酸クロムの混合水溶液を使用した触媒をCと名付ける。

又四塩化チタンの代りに硝酸ジルコンを使用し、同様の操作で担体にジルコンを担持させ、更に硝酸鉄と硝酸クロムの混合水溶液を使用した触媒をDと名付ける。

と名付ける)、バナジウムとクロムを担持させた触媒(Eと名付ける)を調製した。

又同様の操作で四塩化チタンの代りに硫酸チタンを使用し、更に鉄とクロムを担持させた触媒(Fと名付ける)を調製した。更に又四塩化チタンの代りに<sup>硝酸</sup>硫酸<sup>ニル</sup>ジルコ<sup>ニル</sup>を使用し、鉄とクロムを担持させた触媒(Gと名付ける)を調製した。

#### 実施例-2 (当量以上のアルカリを使用する加水分解法)

四塩化チタンを含有する水溶液に直径2~4mmに成型した活性アルミナを常温で30分間浸漬し、該浸漬物を浸漬液より分離する。該浸漬物を四塩化チタンに対し当量以上の炭酸アンモニウムを含有する水溶液に常温で30分間浸漬した後加熱し50℃にて60分間放置する。浸漬物を中和液より分離した後シリンドラ容器に移し、下方より水を流し、良く洗浄を行い一夜120℃にて乾燥する。次いで<sup>参考</sup>参考例-1と同様の操作で鉄とマンガンを担持させた触媒(Iと名付ける)、バナジウムとクロムを担持させた触媒(Jと名付ける)を調製

実施例-1 (当量以下のアルカリを使用する加水分解法)  
四塩化チタンを含有する水溶液に直径2~4mmに成型した市販の活性アルミナを常温で30分間浸漬し、浸漬物を四塩化チタン水溶液より分離する。該浸漬物を四塩化チタンに対して当量以下の炭酸アンモニウムを含む水溶液に常温にて10分間浸漬し、100℃に保つたウォーターバス内に移し2時間放置する。浸漬物を中和液より分離した後シリンドラ容器に移し下方より水を流し、良く洗浄を行い120℃にて乾燥する。次いで<sup>参考</sup>参考例-1と同様の操作で鉄とマンガンを担持させた触媒(Kと

した。

又同様の操作で四塩化チタンの代りに硫酸チタンを使用し、更に鉄とクロムを付着させた触媒（Kと名付ける）を調製した。更に又四塩化チタンの代りに硝酸ジルコニウムを使用し、鉄とクロムを担持させた触媒（Lと名付ける）を調製した。

## 実施例 - 3

参考例 - 1、実施例 1 ~ 2 により調製した触媒を使用し、それぞれ使用原料、構成金属が同じものについて触媒の性能試験を行った。

結果は第 1 図 ~ 第 8 図に示す通りである。

なお調製された触媒の性能試験は、内径 50 mm のパイプックスガラス管（外部を保温する）内に見掛け容積 86 ml の触媒粒を充填し、下記組成の混合ガスを空間速度 10,000 / 時（室温換算）にてそれぞれ接触せしめ、混合ガス中の窒素酸化物の除去率と、触媒層温度との関係を測定した。なお窒素酸化物の除去率(%)は次式により算出した。

特開 昭 51-92792 (4)  
触媒層直前の NO<sub>x</sub> 濃度 - 反応管出口の NO<sub>x</sub> 濃度  
触媒層直前の NO<sub>x</sub> 濃度 × 100

第 1 表

混合ガス	NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
A	200PPm	200PPm	10%	3%	12%	-	残余
B	"	"	"	"	"	1000PPm	"
C	"	"	-	"	"	-	"

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図 ~ 第 8 図は触媒の活性試験を示す。

第 1 図、第 3 図、第 5 図、第 7 図は第 1 表の混合ガス A を使用。

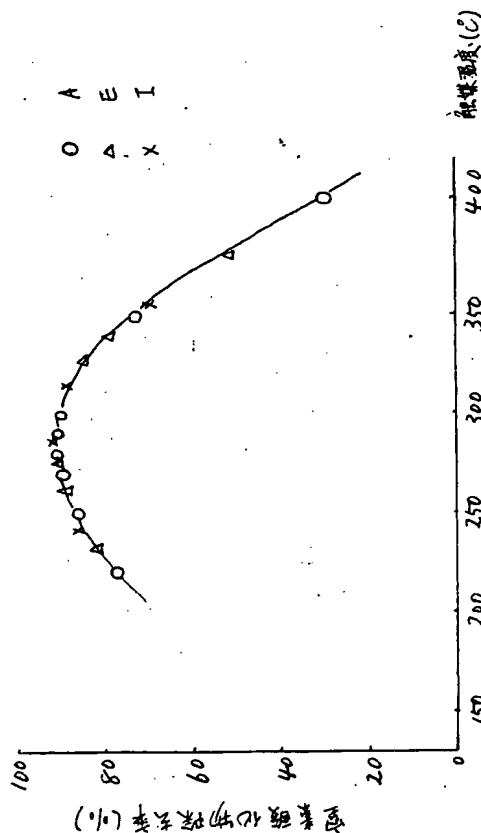
第 2 図、第 4 図、第 6 図、第 8 図は第 1 表の混合ガス B を使用。

特許出願人

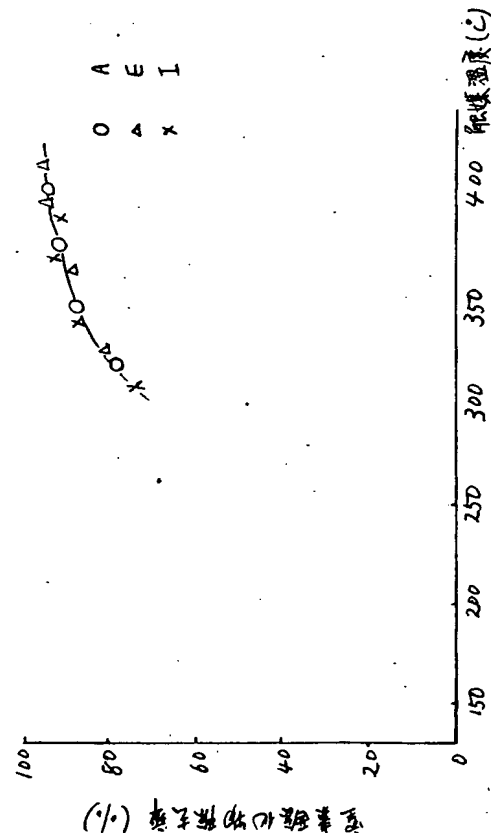
興化学工業株式会社

代表取締役 畑 中 浩 三

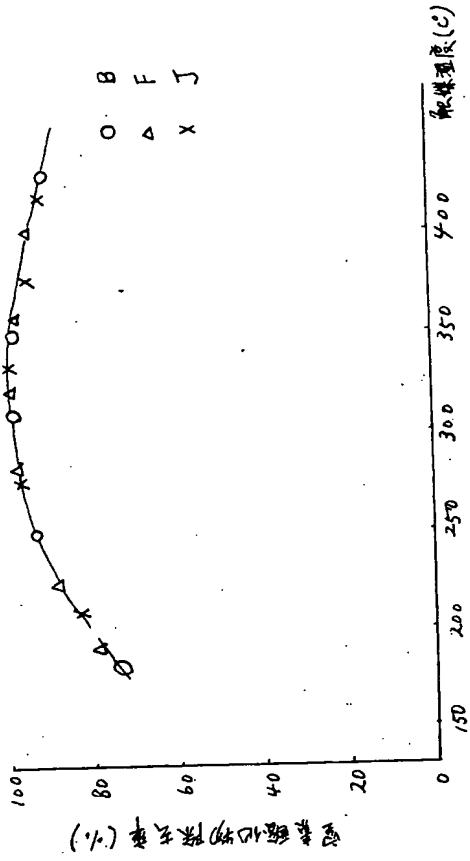
第 1 図



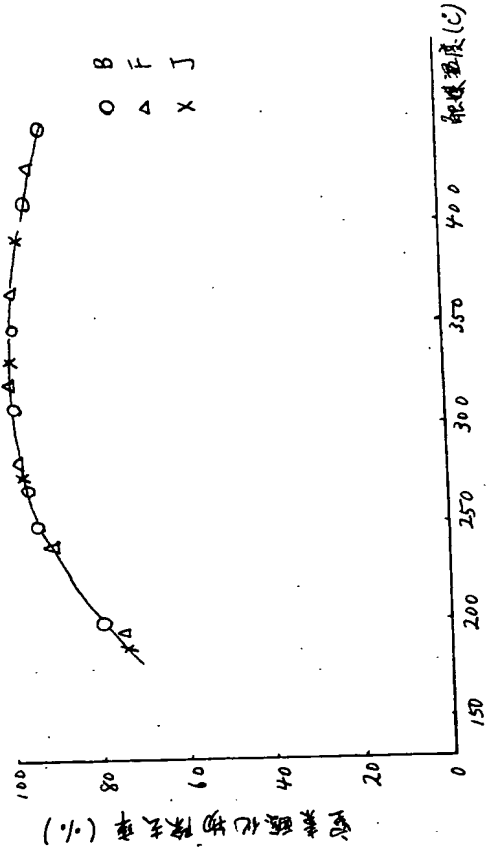
第 2 図



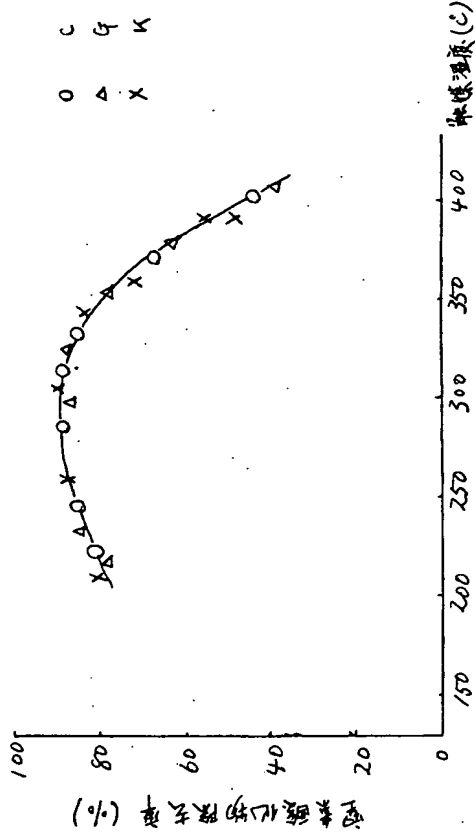
第3圖



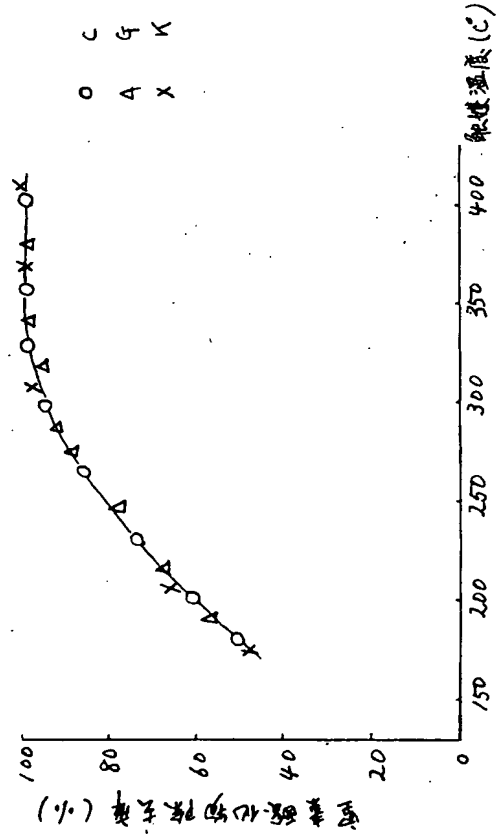
第4圖



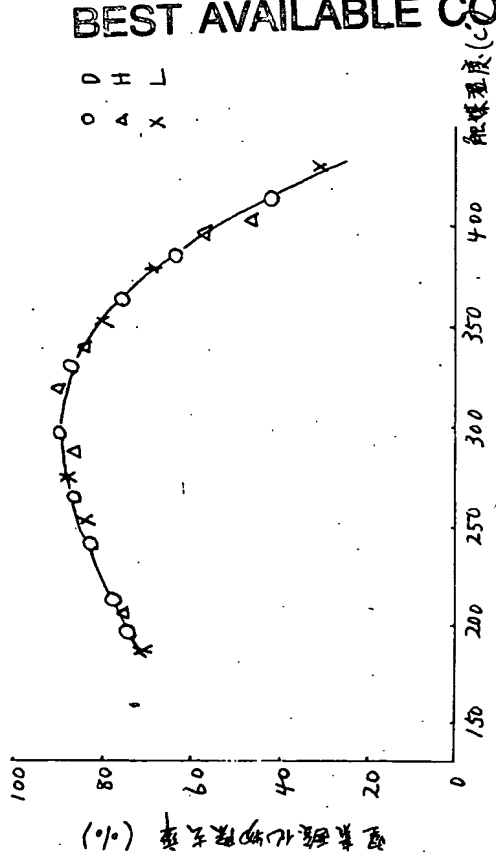
第5圖



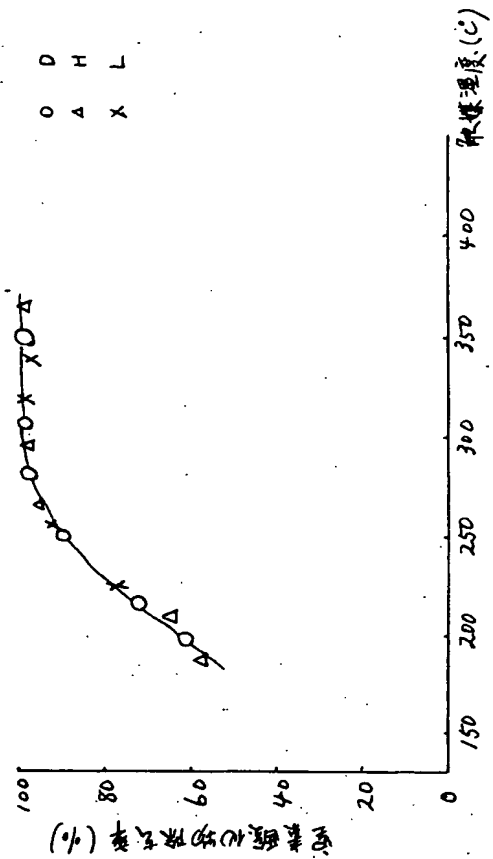
第6圖



第7図



第8図



5. 前記以外の発明者

大阪府堺市北波止町30

安倍 一 允

大阪府松原市一津屋町144の3

仲 辻 忠 夫

奈良県生駒郡三郷町三室337-17

力 丸 浩 昭